

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3546594 A1

21 Aktenzeichen: P 35 46 594.8
22 Anmeldetag: 23. 12. 85
43 Offenlegungstag: 10. 12. 87

51 Int. Cl. 4:
C08 F 212/06
C 08 F 2/06
C 09 D 3/72
C 09 D 3/58
C 09 D 3/16
// (C08F 212/06,
220:28,220:12,220:06,
222:02)C08G 18/62

Behördeneigenthum

DE 3546594 A1

71 Anmelder:

Synthopol Chemie Dr.rer.pol. Koch GmbH & Co KG,
2150 Buxtehude, DE

62 Teil aus: P 35 45 891.7

72 Erfinder:

Dalibor, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 2000 Norderstedt, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten und ihre Verwendung

Die Copolymerisatlösung enthält in der Lackindustrie übliche inerte organische Lösungsmittel sowie hydroxylgruppenhaltige Copolymerisate mit Hydroxylzahlen von 40 bis 180 mit einer Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, die in Reaktionslacken zusammen mit Polyisocyanat als Härter, gegebenenfalls zusammen mit in der Lackindustrie üblichen Nitrocellulosen und/oder Epoxidharzen Verwendung finden. Die Reaktionslacke können als Grundierungen, Grundier- und Spritzfüller eingesetzt werden und besitzen in verschiedenen Richtungen überraschende Eigenschaften.

DE 3546594 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten durch Polymerisation in inerten Lösungsmitteln oder deren Gemischen, die bevorzugt einen Siedebereich von etwa 120°C bis etwa 180°C aufweisen, durch Erhitzen in Anwesenheit von Polymerisationsinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) 70,00—21,00 Gew.-% Styrol und/oder Vinyltoluol,
- b) 2,00—0 Gew.-% Acryl-, Methacryl- und/oder Itaconsäure,
- c) 10,00—39,00 Gew.-% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- d) 0—20,00 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylester der Methacrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- e) 0—38,00 Gew.-% Butylacrylat und/oder 2-Äthylhexylacrylat,

wobei die Komponenten a), b), c), d) und e) in solchen Mengen eingesetzt werden, daß ihre Summe 100 Gew.-% ergibt, wobei die zusätzliche Bedingung gilt, daß die Komponenten in solchen Mengen eingesetzt werden, daß die Copolymerisate Hydroxylzahlen von 40 bis 180 aufweisen, durch Erhitzen auf etwa 120 bis 180°C copolymerisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) 51,00—30,00 Gew.-% Styrol und/oder Vinyltoluol,
- b) 1,00—2,00 Gew.-% Acryl-, Methacryl- und/oder Itaconsäure,
- c) 14,00—39,00 Gew.-% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- d) 10,00—20,00 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylester der Methacrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- e) 13,00—20,00 Gew.-% Butylacrylat und/oder 2-Äthylhexylacrylat,

wobei die Komponenten a), b), c), d) und e) so ausgewählt vorliegen, daß sich diese zu 100 Gew.-% ergänzen, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) 49,00—51,00 Gew.-% Styrol und/oder Vinyltoluol,
- b) 2,00—1,00 Gew.-% Acrylsäure,
- c) 16,00—14,00 Gew.-% Hydroxyäthylacrylat,
- d) 18,00—16,00 Gew.-% Methylmethacrylat,
- e) 18,00—15,00 Gew.-% Äthylhexylacrylat,

wobei die Komponenten a), b), c), d) und e) so ausgewählt vorliegen, daß sich diese zu 100 Gew.-% ergänzen, eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) 29,00—31,00 Gew.-% Styrol,
- b) 1,00—2,00 Gew.-% Acrylsäure,
- c) 30,00—28,00 Gew.-% Hydroxyäthylmethacrylat,
- d) 20,00—18,00 Gew.-% Methylmethacrylat,
- e) 21,00—18,00 Gew.-% Butylacrylat,

wobei die Komponenten a), b), c), d) und e) so ausgewählt vorliegen, daß sich diese zu 100 Gew.-% ergänzen, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) 28,00—61,00 Gew.-% Styrol und/oder Vinyltoluol,
- b) 1,00—2,00 Gew.-% Acryl-, Methacryl- und/oder Itaconsäure,
- c) 32,00—14,00 Gew.-% eines oder mehrerer Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- e) 24,00—38,00 Gew.-% Butylacrylat und/oder 2-Äthylhexylacrylat,

wobei die Komponenten a), b), c), d) und e) so ausgewählt vorliegen, daß sich diese zu 100 Gew.-% ergänzen, eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch auf 130 bis 180°C unter Rückfluß erhitzt wird und in dieses erhitzte Gemisch das Monomerengemisch sowie der (die) Polymerisationsinitiator(en) getrennt oder bevorzugt gemeinsam, langsam und über einen Zeitraum von 2 bis 8 Stunden, bevorzugt 4 bis 6 Stunden, gleichmäßig in das Reaktionsgefäß gegeben wird (werden), wobei unter Rückfluß die Polymerisationstemperatur von 130°C, bevorzugt 150°C, nicht unterschritten wird, und nach der Monomer- und Peroxidzugabe noch weitere 2 bis 8 Stunden unter Rückflußtemperatur polymerisiert wird bis die Monomeren einpolymerisiert vorliegen, wobei Wasser aus dem Reaktionsansatz

durch azeotrope Destillation unter Rückführung des wasserfreien Destillates laufend entfernt wird.

7. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 6 erhaltenen Copolymerisatlösung zusammen mit Polyisocyanaten als Härter, inerten organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls weiteren, in Reaktionslacken, Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern üblichen Zusätzen, wobei als Bindemittel 10,00–90,00 Gew.-% Copolymerisate als Festkörper berechnet und 90,00–10,00 Gew.-% Epoxidharze enthält, wobei die Mengen der Copolymerisate und der Epoxidharze so ausgewählt vorliegen, daß diese sich zu 100 Gew.-% ergänzen.

8. Verwendung der Copolymerisatlösung nach Anspruch 7, wobei im Bindemittel bis zu 10 Gew.-% in der Lackindustrie übliche Nitrocellulose enthalten ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten durch Polymerisation in inerten Lösungsmitteln oder deren Gemischen, die bevorzugt einen Siedebereich von etwa 120°C bis etwa 180°C aufweisen, durch Erhitzen in Anwesenheit von Polymerisationsinitiatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 sowie ihre Verwendung gemäß den Ansprüchen 7 und 8.

Aufgabe der Erfindung ist es, solche Copolymerisatlösungen zur Verfügung zu stellen, die mit Polyisocyanaten und/oder mit Polyisocyanat abspaltenden Verbindungen ausgehärtet werden. Die Copolymerisate sollen mit in der Lackindustrie üblichen Nitrocellulosen und/oder Epoxidverbindungen verträglich sein und ebenfalls mit Polyisocyanaten ausgehärtet werden.

Bindemittelgemische, die die erfindungsgemäße Copolymerisatlösung und bevorzugt zusätzlich in der Lackindustrie übliche Nitrocellulosen und/oder Epoxidharze enthalten, liefern Überzugsmittel, die mit Polyisocyanaten ausgehärtet werden und die folgende überraschende Eigenschaften aufweisen:

1. Die Überzugsmittel zeichnen sich durch ein ausgezeichnetes Haftvermögen in Form von Grundierungen auf Stahl, Aluminium und Zink aus und sie weisen auch ein verbessertes Haftvermögen gegenüber dem aufzubringenden Decklack auf.
2. Die Überzugsmittel der vorstehend genannten Art sind füllstarke Grundier- und Spritzfüller, die frei von Chromaten sein können, die nach dem Aufbringen schnelle Trocknung und Schleifbarkeit besitzen.
3. Die Überzugsmittel der vorstehend genannten Art liefern nach dem Auftragen eine Korrosionsschutzgrundierung, die gute Korrosionsschutzeigenschaften aufweist und bei der das Haftungsvermögen zum metallischen Untergrund durch Wassereinwirkung nicht beeinträchtigt wird.
4. Die Überzugsmittel der vorstehend genannten Art liefern nach relativ kurzer Zeit trockene Überzüge.
5. Die in Form von Grundierungen aufgetragenen Überzugsmittel sollen nach einer 25 Minuten betragenden Trocknungszeit bei 25°C den Trockengrad 3 bei einer Trockenschichtdicke von circa 50 µm erreichen.
6. Die in Form von Grundierungen aufgetragenen Überzugsmittel sollen nach einer Trocknungszeit von 5 Tagen bei 25°C und dem darauffolgenden Salzsprühtest nach ASTM 117-64 nach 240stündiger Belastung keine Blasenbildung oder Unterrostungen aufweisen. Auch bei mechanischer Freilegung der Grundierung durch ein Messer sollen keine Bläschen oder Unterrostungen sichtbar sein.
7. Bei den in Form von Grundierungen aufgetragenen Überzugsmitteln sollen beim Schwitzwassertest nach DIN 50 017, konstantem Klima bei 40°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit auf Stahl-, Aluminium- und Zinkblechen nach 25 Tagen Prüfzeit (600 Stunden Belastung) keine Blasenbildungen vorhanden sein.
8. Das Bindemittelgemisch soll in Kombination mit Polyisocyanaten lufttrocknende Grundierfüller liefern, die die bei der Automobillackierung übliche Grundierung und nach anschließendem Trocknen das Aufbringen des üblichen Lackierfüllers ersetzen sollen. Dies bedeutet, daß der mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel hergestellte neue Grundierfüller in einem Spritzgang auf die Metallfläche aufgetragen wird und den bisherigen zweimaligen Auftrag von Grundierung, (Trocknen) und Lackierfüller wegfallen läßt.
9. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß das gleiche Polyisocyanat für den Grundierfüller und den anschließend aufgetragenen Zweikomponenten-Reaktionslack auf der Basis Acrylharz-Polyisocyanat Verwendung finden kann, wodurch eine hervorragende Haftung und Korrosionsbeständigkeit erzielt wird.
10. Der Grundierfüller gemäß Ziffer 8 ist bereits nach 30 Minuten schleifbar.
11. Das Bindemittelgemisch soll in Kombination mit Polyisocyanaten als Dickschichtfüller mit Schichtdicken bis 200 µm bei 60°C in 30 Minuten trocken vorliegen, so daß ein schnellerer Betriebsablauf in Lackierwerkstätten erzielt wird.
12. Das Bindemittelgemisch soll lagerstabil trotz des Vorhandenseins von Carboxylgruppen im Copolymerisatharz und Epoxidgruppen im Epoxidharz sein. Das bedeutet, daß bei der Lagerung des Bindemittelgemisches nur ein vernachlässigbarer Viskositätsanstieg erfolgt.

Bekanntlich haben Auto- und Autoreparatur-Reaktionslacke auf der Basis von Acrylharzen und Polyisocyanaten, wie diese z. B. in den DE-PS 28 58 096, 28 58 097 und 28 58 105 beschrieben sind, sehr vorteilhafte Eigenschaften bezüglich der guten Glanzhaltung und in den Beständigkeiten gegenüber Superbenzin, Reinigungsmitteln und Oberflächenhärte des Decklacksystems.

Verbesserungsbedürftig sind jedoch die Grundiermittel, die bei der Autoreparaturlackierung auf den Stahlblechuntergrund aufgebracht werden. Die bisherigen Grundierungen basieren auf schnell trocknenden Polyester, jedoch haben die damit hergestellten Überzüge ungenügende Korrosionseigenschaften. Außerdem ist das Haftungsvermögen zwischen Polyestergrundierungen und den Reaktionslacküberzügen verbesserungsbedürftig.

Durch die Erfindung werden Copolymerisationslösungen zur Verfügung gestellt, die durch Polyisocyanate ausgehärtet werden und die es gestatten, Grundierungen, Grundier- und Spritzfüller zu formulieren, die in mehreren Richtungen vorteilhafte überraschende Effekte liefern.

Die Komponente B die als Copolymerisat vorliegt, wird in an sich bekannter Weise durch Polymerisation in Anwesenheit von Polymerisationsinitiatoren (einzeln oder im Gemisch) der Vinylverbindungen in organischen inerten Lösungsmitteln hergestellt.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform zum Herstellen der Copolymerisate werden inerte organische Lösungsmittel mit einem Siedebereich von etwa 120 bis etwa 180°C unter inertem Schutzgas zum Sieden erhitzt und unter allmählicher Zugabe des Monomergemisches der Vinylverbindungen im Verlaufe von 2 bis 8 Stunden, bevorzugt 4 bis 6 Stunden, in Anwesenheit mindestens eines Polymerisationsinitiators, bevorzugt zweier Polymerisationsinitiatoren copolymerisiert, wobei Reaktionswasser aus dem siedenden Reaktionsansatz durch azeotrope Destillation unter Rückführung des wasserfreien Destillates laufend entfernt wird. Nach beendeter Zugabe der Vinylmonomeren wird noch so lange nachpolymerisiert, bis diese einpolymerisiert vorliegen, wozu etwa 2 bis etwa 8 Stunden, bevorzugt 3,5 bis 5 Stunden, erforderlich sind.

In einer besonderen Ausführungsform nach Anspruch 1 sind solche Copolymerisate enthalten, die durch gemeinsame Polymerisation von

- a) 49,00—51,00 Gew.-% Styrol,
- b) 16,00—18,00 Gew.-% Methylmethacrylat,
- c) 1,00—2,00 Gew.-% Acrylsäure,
- d) 14,00—16,00 Gew.-% Hydroxyäthylacrylat und
- e) 15,00—18,00 Gew.-% Äthylhexylacrylat

erhalten worden sind.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform nach Anspruch 1 sind solche Copolymerisate enthalten, die durch gemeinsame Polymerisation von

- a) 29,00—31,00 Gew.-% Styrol,
- c) 1,00—2,00 Gew.-% Acrylsäure,
- d) 28,00—30,00 Gew.-% Hydroxyäthylmethacrylat und
- e) 15,00—18,00 Gew.-% Butylacrylat

erhalten worden sind.

Als Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise einzeln oder im Gemisch brauchbar: Diacylperoxide, Ketonperoxide, Alkylhydroperoxide, Alkylperester, z. B. Benzoylperoxid, Hydroxyheptylperoxid, 1-Hydroxycyclohexylperoxid, t-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxidoctat, di-tert.-Butylperoxid sowie alle Peroxide, deren Halbwertszeiten in einem Temperaturbereich von 50 bis 150°C liegen.

Zur bevorzugten Ausführungsform gehören folgende Peroxidkombinationen:

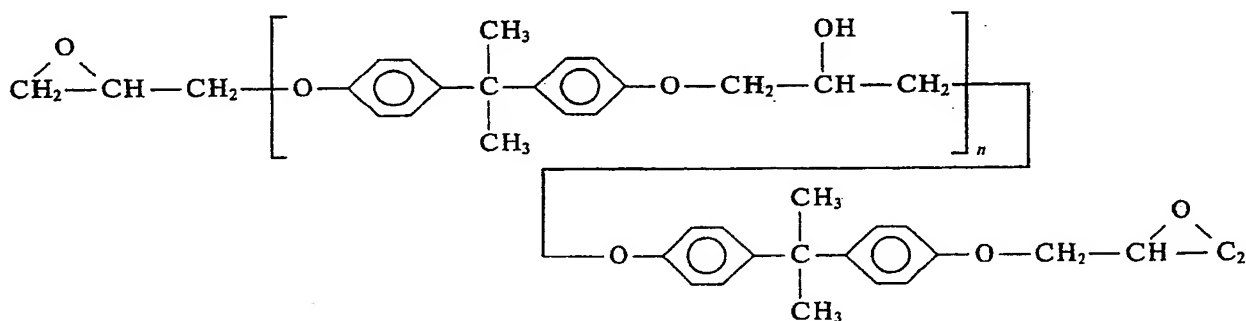
Dibenzoylperoxid-Cumolhydroperoxid;
Dibenzoyl-di-tert.-Butylperoxid;
tert.-Butylperoxidoctat-Cumolhydroperoxid;
tert.-Butylperoxidoctat-di-tert.-Butylperoxid;
tert.-Butylperbenzoat-Cumolhydroperoxid und
tert.-Butylperbenzoat-di-tert.-Butylperoxid.

Die Monomeren d sind Alkylester der Methacrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl- und Octylmethacrylat.

Die Monomeren c sind Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, z. B. 2-Hydroxyäthyl-, 2-Hydroxypropyl-, Butandiolmono-, Hydroxybutyl-, Hydroxyamyl-, Hydroxyhexyl-, Hydroxyheptyl- und Hydroxyoctylacrylat und/oder methacrylat.

Die Monomeren e sind z. B. n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl- und/oder 2-Äthylhexyl-acrylat.

Als Epoxidharze können im Prinzip die dem Fachmann bekannten Epoxidharze verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Epoxidharze auf Basis Bisphenol-A, wie



worin n ein Wert von null bis zehn bedeutet, oder F und Epichlorhydrin. Weitere Beispiele von Epoxidharzen

sind Epoxinovolakharze der Diglycidylether des hydrierten Bisphenol-A oder cycloaliphatische Polyepoxidverbindungen, wie sie z. B. in H. Jahn "Epoxidharze", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1969, oder in H. Batzer und F. Lohse in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Band 10, S. 563 ff., 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1975, beschrieben sind.

Bevorzugt werden als Komponente C Epoxidharze auf der Grundlage von Umsetzungsprodukten von Epichlorhydrin mit Bisphenol A mit Epoxidäquivalenten von etwa 400 bis etwa 1000, wobei der bevorzugteste Bereich zwischen etwa 500 bis etwa 600 liegt.

Die Herstellung des Bindemittelgemisches erfolgt, indem Lösungen der Komponente B und Lösungen der Komponente C in inerten organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter Erwärmung auf 80 bis 150°C, vermischt werden.

Bei Herstellung des Bindemittelgemisches können auch Zusätze von niedrigviskosen Epoxidharzen zweckmäßig sein. Hierfür eignen sich besonders die Diglycidylether aliphatischer Diole, z. B. des Butandiol-1,4; Hexandiol-1,6 oder des Neopentylglykols.

Da beim Vermischen, besonders in der Wärme Umsetzungen der Komponente B mit der Komponente C möglich sind, kann es von Vorteil sein, wenn man dem Gemisch von Epoxidharz und Carboxylgruppen aufweisenden Copolymerisat einen Katalysator in wirksamen Mengen zusetzt, der die Modifizierungsreaktion beschleunigt. Besonders bevorzugt sind als Katalysatoren Alkaliverbindungen, wie Natrium-, Lithium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen — einzeln oder im Gemisch —, beispielsweise die Carbonate, Bicarbonate, Formiate und die Hydroxide, quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylammoniumchlorid oder -jodid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid oder -acetat.

Im allgemeinen ist es ausreichend, von etwa 0,005 Gew.-% bis etwa 0,5 Gew.-% der vorstehend genannten Modifizierungskatalysatoren zuzufügen, wobei sich die Gew.-% auf das Gewicht des anwesenden Copolymerisates und der Epoxidverbindung(en) bezieht. Es sind alle Modifizierungskatalysatoren der vorstehend genannten Art brauchbar, die zumindest bei der Zugabe und/oder beim Halten auf Modifizierungstemperaturen in Lösung gehen, wobei die Modifizierungskatalysatoren jedoch frei von solchen Bestandteilen sein sollen, die bei der Weiterverarbeitung und Aushärtung sich ungünstig auswirken können.

Für die Härtung der Bindemittelmischung werden Polyisocyanate verwendet. Beispiele hierfür sind: 3,5,5-Trimethyl-1-cyanat-3-isocyanatmethylcyclohexan, di(2-Isocyanatäthyl)bicyclo-(2,2,1)hept-5-en-2,3-dicarboxylat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Dianisidindiisocyanat, Toluindindiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, Dicyclohexyl-4,4'-methandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatdiphenyläther, 2,4,6-Toluentriisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Äthylentriisocyanat, Propylendiisocyanat, Tetramethylenendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, 1,3-dimethylbenzoldiisocyanat, 1,4-Dimethylcyclohexandiisocyanat, 1-Methylcyclohexan-2,4-diisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexyldiisocyanat), Phenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-Trimethylcyclohexylisocyanat, Lysindiisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat, Trimethylbenzol-2,4,6-triisocyanat, 1-Methylbenzol-2,4,6-triisocyanat und Diphenyl-2,4,4'-triisocyanat; Di- oder Triisocyanate hergestellt durch Umsetzung von einem Polyisocyanat mit einem niedrigmolekularen Diol oder Triol (beispielsweise Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Butylenglykol, Neopentylglykol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentadiol, Hexandiol, Trimethylolpropan oder Trimethyloläthan); Cyanuraten, die durch Umsetzung der genannten Diisocyanate unter Ringbildung erhalten wurden.

Besonders wertvolle Polyisocyanate sind Biuretgruppen enthaltende Triisocyanate, welche durch Umsetzung aus 3 Molen Diisocyanat und einem Mol Wasser erhalten werden, z. B. das Biuret vom Hexamethylenendiisocyanat oder 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) oder 3-Isocyanatmethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat. Geeignet sind auch Polyisocyanate, die durch heterocyclischen Ringschluß aus 3 Molen Diisocyanat, z. B. Hexamethylenendiisocyanat erhalten werden.

Anstelle der Polyisocyanate können auch Polyisocyanate abspaltende Verbindungen Verwendung finden, ferner Isocyanatgruppen enthaltende Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole, z. B. Äthylenglykol, Propylenglykol, Hexandiol, Trimethylolpropan oder Trimethyloläthan, mit Polyisocyanaten, beispielsweise das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Trimethylolpropan mit 3 Mol Toluylendiisocyanat, ferner trimerisierte oder polymerisierte Isocyanate, wie sie etwa in der DE-PS 9 51 168 beschrieben werden.

Falls gewünscht, kann die Aushärtung der Bindemittelmischung mit den Polyisocyanaten als Härtern durch die Zugabe von Aushärtungskatalysatoren beschleunigt werden. Hierfür sind als Aushärtungskatalysatoren Stannoacylate oder Stannoalkoxide geeignet, die mit Hydroxyl-, Halogen-, Keto- oder anderen Gruppen substituiert sein können, die die Aushärtungsreaktion nicht nachteilig beeinflussen. Unter den Stannoacylatsen, die als Aushärterkatalysatorkomponente Verwendung finden können, werden die zweiwertigen Zinnsalze von Mono- und Dicarbonsäuren mit 1 bis 54 Kohlenstoffatomen genannt; diese Carbonsäuren können gesättigte Säuren, wie Essigsäure, 2-Äthylhexansäure, Äthylphthalsäure und ungesättigt sein, wie Ölsäure, Linolsäure, Oleostearinsäure, Ricinolsäure und dgl. Zur Verdeutlichung seien als geeignete Stannoacylate Stannoacetat, Stannopropionat, Stannooxalat, Stannobutytrat, Stannotartrat, Stannoalerat, Stannooctanoat, Stannostearat, Stannooleat, Dibutylzinndilaurat und dgl. genannt. Unter den Stannoalkoxiden, die als Aushärtungskatalysatoren Verwendung finden können, sind die zweiwertigen Zinnsalze von gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen zu nennen. Beispiele hierfür von geeigneten Stannoalkoxiden sind Stannomethoxid, Stannoisopropoxid, Stannobutoxid, Stanno-t-butoxid, Stanno-2-äthylhexoxid, Stannotridecanoxid, Stannoheptadecanoxid, Stannophenoxid sowie o-, m- und p-Stannocresoxide und dgl.

Die Überzugsmittel, die das Bindemittelgemisch der Erfindung und die Polyisocyanate als Härter enthalten, werden durch gründliches Vermischen der verschiedenen benötigten Komponenten in den erforderlichen Mengen nach den für reaktive Komponenten enthaltende Zubereitungen bekannten Regeln hergestellt und verwenden-

det.

Die Gesamtmenge an Isocyanatgruppen in den Überzugsmitteln muß ausreichend sein, damit die Isocyanatgruppen mit den reaktiven Wasserstoffatomen, die bei Beginn der Aushärtung vorliegen oder im Verlaufe der Aushärtungsreaktion gebildet werden, reagieren können.

Es werden 0,5 bis 1,10 Äquivalente, vorzugsweise 0,8 bis 1,05 Äquivalente, Isocyanat pro reaktives Wasserstoffatom verwendet.

Die Konzentration an Stannosalz in dem Überzugsmittel kann zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Bindemittelgemisches und der Polyisocyanate, betragen.

Bei der Herstellung der Copolymerisate B werden inerte organische Lösungsmittel, einzeln oder im Gemisch, verwendet, die es gestatten, den gewünschten Siedebereich von etwa 120 bis etwa 180°C einzustellen und geeignet sind, das Copolymerisat B in Lösung zu halten und auch bei der Herstellung der Bindemittelmischung durch Zugabe der Epoxidverbindungen als Komponente C trübungsfreie Lösungen ergeben. Beispiele hierfür sind aromatische Lösungsmittel sowie Ester mit Siedepunkten von 120 bis etwa 180°C.

Bei der Herstellung der Reaktionslacküberzugsmittel durch Vermischen des Bindemittelgemisches mit Polyisocyanaten sowie den üblichen Bestandteilen, wie diese für die Herstellung von Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern üblich sind, werden ebenfalls in der Lackindustrie übliche inerte organische Lösungsmittel mitverwendet, deren Siedepunkte wesentlich niedriger liegen können, um eine schnelle Trocknung durch Abdunsten der Lösungsmittel im aushärtenden Reaktionslacküberzugsmittel zu erzielen.

Zu den üblichen Bestandteilen für die Herstellung von Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern gehören auch in der Lackindustrie übliche Nitrocelluloselösungen in inerten organischen Lösungsmitteln. Der Anteil der Nitrocellulose kann bis 10 Gew.-% (als Festkörper) in der Bindemittelmischung betragen.

Beispiel 1:

Herstellung des Copolymerisats 1

940 g eines aromatischen Lösungsmittelgemisches mit den Siedepunkten von 140—160°C (Shellsol® A) werden mit

450 g Äthylenglykolazetat in einem Reaktionsgefäß, das mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler mit Wasserabscheider und Inertgasleitung ausgerüstet ist, auf 160°C erhitzt. Es wird ein Gemisch, bestehend aus:

610 g Methylmethacrylat,

997 g Hydroxyäthylmethacrylat,

990 g Styrol,

43 g Acrylsäure,

674 g n-Butylacrylat,

70 g di-tert-Butylperoxid und

70 g Dibenzoylperoxid, 75%ig in Wasser dispergiert bzw. gelöst, gleichmäßig in 7 Stunden hinzugefügt. Während des Zulaufs der Monomerenmischung fällt die Destillationstemperatur auf 150°C ab. Danach wird noch 5 Stunden nachpolymerisiert und ein Feststoffgehalt von 70 Gew.-% im Lösungsmittelgemisch erreicht. Zur Viskositätsmessung wird die Copolymerisatlösung auf 60 Gew.-% mit einem handelsüblichen aromatischen Lösungsmittel Shellsol® A (beschrieben in der Firmendruckschrift Shellsol® A der Esso AG) und Äthylglykolazetat im Volumenverhältnis 2 : 1 verdünnt. Die Viskosität beträgt 1500—1800 cP bei 20°C. Die Säurezahl des Copolymerisates als Festharz hat den Wert 11—13 und die Hydroxylzahl des Festharzes beträgt 120.

Referenzbeispiel 1:

Herstellung der Bindemittelmischung 1

2500 g des Copolymerisats 1 werden bei 90°C mit

2320 g eines Epoxidharzes auf der Basis eines Umsetzungsproduktes aus Epichlorhydrin und Bisphenol A, welches ein Epoxidäquivalent von 450—530 besitzt und 70%ig in Xylol gelöst ist, bei 90°C 1—2 Stunden gehalten. Es werden folgende Kennzahlen für die Bindemittelmischung-Lösung erhalten:

72 gew.-%ig Feststoff, Säurezahl des Bindemittelmischungs-Festharzes 7, Hydroxylzahl des Bindemittelmischungs-Festharzes 200—230.

Viskosität der Bindemittelmischung 1 beträgt 13 000—1500 mPa · s bei 20°C.

Referenzbeispiel 2:

Herstellung der Bindemittelmischung 2

1750 g des Copolymerisats 1, 72-gew.-%ig in Shellsol® A und Äthylglykolazetat im Volumenverhältnis 2 : 1 gelöst,

750 g Äthylglykolazetat,

140 g Xylol,

230 g Butylazetat 98/100%,

100 g Calciumnaphthenat (4 Gew.-% Calciumgehalt),

100 g Silikonöllösung L 050, 1%ig in Xylol gelöst und

480 g Epoxidharz auf der Basis Epichlorhydrin und Bisphenol A 33%ig in Äthylglykolazetat/Xylol, im Volumen-

verhältnis 2 : 1 gelöst, mit einem Epoxidäquivalent von 2400—4000, bezogen auf 100%iges Epoxidharz, werden gemischt.

Anwendungsbeispiel 1:

a. Herstellung eines Stammlackes

Die vorstehend im Referenzbeispiel 2 erhaltene Bindemittelgemisch-2-Lösung wurde mit
 750 g Talkum,
 940 g Titandioxid A HR (Anatas),
 2170 g Aluminiumsilikat ASP 400,
 940 g Zinkphosphat,
 140 g Eisenoxid gelb und
 280 g Zinkoxid im Disolver versetzt. Danach wird dieses Mahlgut über eine Perlmühle gegeben, bis eine Kornfeinheit von kleiner als 25 µm erreicht ist. Dann werden
 480 g Bentone Paste (enthält 10 Gew.-% Bentone 34 und 4 Gew.-% Bykumen 40 gew.-%ig als Netzmittel und
 750 g Nitrocelluloselösung, 20 gew.-%ig in Butylazetat aus E 400 Nitrocellulosewolle im Mischer zugegeben.

b. Herstellung der Härterlösung

3650 g Triisocyanat, welches aus 3 Molen Hexamethyldiisocyanat und einem Mol Wasser hergestellt worden ist und einen NCO-Gehalt von 21 Gew.-%, bezogen auf den 100%igen Härter hat, wird in 1800 g Xylol, 2600 g Äthylglykolazetat und 1950 g Butylazetat gelöst.

c. Herstellung der Reaktionsüberzugsmittelmischung

4 Volumenteile Stammlack gemäß Absatz a werden mit 1 Volumenteil Härterlösung gemischt und mit einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 2800 g Xylol, 4000 g Äthylglykolazetat und 3200 g Butylazetat auf Spritzviskosität von 20 bis 25 Sekunden, gemessen im DIN-Becher mit der Auslauföffnung 4 mm bei 20°C eingestellt.

d. Verarbeitung der Reaktionüberzugsmittelmischung

Die erhaltene Reaktionüberzugsmittelmischung wird in eine Spritzapparatur gefüllt. Mit zwei bis drei Spritzgängen werden 50 µm Trockenfilmschichtdicken als Grundierung auf dekapiertem Stahlblech erzielt. Die Trockenzeit bei 23°C beträgt ca. 2 Stunden. Forcierte Trocknung bei 60—80°C ist innerhalb von 20 bzw. 15 Minuten möglich. Die Schleifbarkeit des erhaltenen Überzuges ist — falls erforderlich — nach den Trockenzeiten gegeben. Überlackiert werden kann diese Grundierung mit Alkydharzdecklacken oder mit Zweikomponenten-Decklacken auf der Basis von Hydroxylgruppen enthaltenden Polymerisaten und Polyisocyanaten, insbesondere aliphatischen Polyisocyanaten. Es können handelsübliche Decklacke aus dem Autoreparaturbereich, z. B. Zweikomponentenacryldecklacke gemäß DE-PS 28 51 613, Beispiel 2 und DE-PS 28 51 614, Beispiel 2 zur Anwendung kommen.

Nach Lagerung von 7 Tagen bei Raumtemperatur werden die mit der vorstehend genannten Grundierung beschichteten Bleche folgenden Prüfungen unterzogen:

1. Salzsprühnebelprüfung gemäß DIN 50 021 (480 Stunden Test),
2. Beanspruchung im Schwitzwasserklimatetest DIN 50 017 von 240 Stunden (c auf der Fläche und am Schnitt; d auf der Fläche und am Schnitt).

Anschließend wurde die Bewertung nach folgenden Kriterien vorgenommen:

- a. Blasengrad gemäß DIN 53 209 auf der Fläche und am Schnitt.
- b. Haftung gemäß DIN 53 151 auf der Fläche und am Schnitt.

Zu 1. Beurteilung nach dem 480 Std. Salzsprühtest:

- a. auf der Fläche *m0/g0*; am Schnitt *m3/g5*,
- b. auf der Fläche *G0*; am Schnitt Unterwanderung 3 mm,

Zu 2. Beurteilung nach 240 Stunden Schwitzwassertest:

- c. auf der Fläche *m0/g01* am Schnitt *m0/g0*,
- d. auf der Fläche *G1*; am Schnitt 3 mm Unterwanderung.

Vergleichbare handelsübliche, gute 2 Komponenten-Grundierfüller zeigten im Salzsprühtest schlechtere oder gar keine Haftung wie auch verstärkte Blasenbildung. In noch stärkerem Umfang zeigten sich die Unterschiede im Schwitzwassertest. Bei allen Produkten handelte es sich wie bei dem erfindungsgemäßen Produkt um chromatfreie Materialien.

Beispiel 7:

Herstellung des Copolymerisats 7

- 5 In einem Reaktionskolben, der mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler mit Wasserabscheider und Inertgasleitung versehen ist, werden 450 g Butylacetat und 4170 g Xylol eingefüllt und bis zum Rückfluß bei etwa 133—137°C erhitzt.
- Im Verlauf von 4 Stunden läßt man eine Lösung, bestehend aus
- 10 2440 g Styrol,
87 g Acrylsäure,
710 g Hydroxyäthylacrylat,
835 g Methylmethacrylat,
720 g 2-Äthylhexylacrylat und
70 g di-tert.-Butylperoxid
- 15 gleichmäßig in das siedende Lösungsmittelgemisch einfließen.
- Nach beendetem Zulauf wird noch 4 weitere Stunden durch Erhitzen unter Rückfluß gehalten, damit die Polymerisation vollständig erfolgt.
- Der Festkörper dieser Copolymerisatlösung beträgt 51 Gew.-%. Das Copolymerisat hat eine Säurezahl von 13—15 und eine Hydroxylzahl von 80—85. Die Viskosität der Copolymerisatlösung beträgt im DIN-Becher mit
- 20 4 mm Auslauföffnung bei 20°C gemessen 250—280 Sekunden.

Referenzbeispiel 3:

Herstellung der Bindemittelmischung 3

- 25 In 2100 g der vorstehend erhaltenen Copolymerisatlösung 7 werden 350 g eines handelsüblichen Epoxidharzes auf der Basis Epichlorhydrin und Bisphenol A mit der Bezeichnung Epikote® 1001 (in der Firmenschrift Epikote® 1001 der Shell AG beschrieben) gegeben, danach werden 450 g Xylol, 350 g Butylacetat und 200 g Methylglykolacetat zugegeben und so lange durchgerührt, bis eine homogene Lösung vorliegt.

Anwendungsbeispiel 2

a. Herstellung eines Stammlackes für Autoreparaturfüller

- 35 Die im Beispiel 3 erhaltene Bindemittelmischung 3 wird mit
- 1000 g Titandioxid RN 59,
2300 g ASP 600
150 g Eisenoxidgelb,
1000 g Zinkphosphat ZP 10
- 40 800 g Talkum AT extra,
300 g Zinkoxid NT,
100 g Bentone 38 Paste, 10 gew.-%ig in 86 Gew.-% Xylol und 4 Gew.-% Bykumen (Netzmittel),
100 g Siliconöl LO 50, 1% Xylol und
800 g Nitrocellulosewolle E 400, 20% Butylacetat
- 45 in üblicher Weise gemischt und homogenisiert.

b. Härterlösung

- 50 Als Härterlösung dient ein handelsübliches Polyisocyanat mit der Bezeichnung Desmodur® N (beschrieben im Firmenprospekt Desmodur® N der Bayer AG als Umsetzungsprodukt aus 3 Molen Hexamethylendiisocyanat und einem Mol Wasser).

c. Herstellung der Reaktionsüberzugsmittelmischung (Autoreparaturfüller).

- 55 420 g Desmodur® N (75 Gew.-% Polyisocyanat und 25 Gew.-% Lösungsmittel) wird mit dem vorstehend gemäß a erhaltenen Stammlack vermischt.
- Zum Einstellen der Spritzviskosität dient ein Lösungsmittelgemisch aus
- 2500 g Äthylglykolacetat,
2000 g Shellsol® A
- 60 4000 g Xylol und
1500 g Butylacetat.

d. Verarbeitung der Reaktionsüberzugsmittelmischung (Autoreparaturfüller).

- 65 Es wird gemäß den Angaben im Anwendungsbeispiel 1, Abschnitt d gearbeitet. Die Prüfung des aufgetragenen Autoreparaturfüller-Überzugs hatte vergleichbare Eigenschaften ergeben, wie diese am Ende des Anwendungsbeispiels 1 angegeben sind.
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nach Anspruch 1 sind solche Copolymerisate enthalten, die

durch gemeinsame Polymerisation von

- a) 48,00—52,00 Gew.-% Styrol,
- c) 31,00—34,00 Gew.-% Hydroxyäthylmethacrylat,
- e) 14,00—21,00 Gew.-% Butylacrylat

erhalten worden sind. Die bevorzugteste Ausführungsform aus dieser Gruppe von bevorzugten Copolymerisaten wird durch die Herstellung des folgenden Copolymerisates 8 verdeutlicht.

Herstellung des Copolymerisates 8

In einem Reaktionskolben, der mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler mit Wasserabscheider und Inertgasleitung versehen ist, werden 1200 g aromatisches Lösungsmittelgemisch mit einem Siedepunkt von 162—177°C auf etwa 165—173°C bei steigender Rückflußtemperatur erhitzt.

Im Verlaufe von 7 Stunden läßt man eine Lösung, bestehend aus

1200 g Styrol

672 g n-Butylacrylat,

1328 g Hydroxyäthylmethacrylat,

90 g Dibenzoylperoxid 75%ig (in Wasser dispergiert) und

90 g di-tert.-Butylperoxid

gleichmäßig in das siedende Lösungsmittelgemisch einfließen. Nach beendetem Zulauf wird noch weitere 4 Stunden durch Erhitzen unter Rückfluß gehalten, damit die Polymerisation vollständig erfolgt. Dann wurden 600 g Butylacetat hinzugefügt und gut durchgerührt.

Der Festkörper dieser Copolymerisatlösung beträgt 70 Gew.-%. Das Copolymerisat hat eine Säurezahl von 4—5 und eine Hydroxylzahl von etwa 140. Die Viskosität der Copolymerisatlösung beträgt im DIN-Becher mit 4 mm Auslauföffnung bei 25°C gemessen 18 000 mPa · s.

Dieses Copolymerisat 8 kann, wie in der Tabelle VI für die Copolymerisate 2, 3, 4, 5, 6 und 7 angegeben, zusammen mit Epoxidharzen als Bindemittelmischung zu einem Stammlack als Grundierfüller verarbeitet werden. Die damit hergestellten Überzüge entsprechen der eingangs genannten Aufgabe der Erfindung.

Tabelle V

Viskositätsanstieg nach Herstellung der Bindemittelmischung 1 gemäß Beispiel 1 in Abhängigkeit der Zeit bei 50°C in Abwesenheit von Katalysatoren (Viskositätsmessung bei 20°C).

Tage	Viskosität mPa · s
1	13 960
3	15 240
10	15 240
20	14 600

Die vorstehenden Viskositätsmessungen zeigen sehr deutlich, daß bei der Lagerung bei 50°C nach 20 Tagen nur ein geringer Viskositätsanstieg erfolgt ist. Dies bedeutet, daß das Bindemittelgemisch trotz des Vorhandenseins von Carboxylgruppen im Copolymerisatharz und Epoxy-gruppen im Epoxidharz bei der Lagerung bei Außentemperaturen lagerstabil ist und nur ein vernachlässigbarer Viskositätsanstieg erfolgt.

Alle Angaben in der vorstehenden Tabelle VI bedeuten Gew.-%.

Die Anwendungsbeispiele 3 bis 8 verdeutlichen die Herstellung von Stammlacken als Grundierfüller. Der jeweilige Stammlack wird mit Härterlösung auf der Basis von Polyisocyanat (vgl. Anwendungsbeispiel 1, Abschnitt b) vermischt und mit einem inerten organischen Lösungsmittelgemisch auf die für die angewendete Auftragechnik erforderliche Verarbeitungsviskosität eingestellt (vgl. Anwendungsbeispiel 1, Abschnitt c) und als Grundierfüller auf die Metallfläche aufgetragen.

Spezielle Prüfungen an den gemäß den Anwendungsbeispielen 3 bis 8 hergestellten Grundierfüllern bzw. den Grundierfüller-Überzügen haben ergeben, daß die am Anfang der Patentbeschreibung angegebene Aufgabe der Erfindung durch die Anwendungsbeispiele eine praktische, leicht ausführbare Verwirklichung gefunden hat.

Beispiele 2 bis 6

Herstellung der Copolymerisate 2 bis 6

Die Copolymerisate 2 bis 6 werden in der gleichen Weise, wie vorstehend bei der Herstellung des Copolymerisates 1 beschrieben, hergestellt. Die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Zahlenangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent. Abweichend von dem bei der Herstellung des Copolymerisates 1 verwendeten Lösungsmittelgemisch wird bei der Herstellung der Copolymerisate 2 bis 6 gemäß den Angaben in der Tabelle II gearbeitet.

Tabelle I

Monomere	Copolymerisat 2	Copolymerisat 3	Copolymerisat 4	Copolymerisat 5	Copolymerisat 6
5 Styrol	68,3	48,7	48	58,2	30
Hydroxyäthyl- methacrylat	30,4	30	30,2	30	30
Acrylsäure	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Methylmethacrylat		20			18,4
10 n-Butylacrylat			20,5	10,5	20,3
Feststoffgehalt in Gew.-%	70	70,2	70,3	71,1	70
Viskosität bei 20°C der 60 Gew.-%igen Lösung in Solvesso*					
15 100/Butoxyl [†]	3240 mPa · s	3920 mPa · s	1240 mPa · s	2280 mPa · s	1430 mPa · s

Tabelle II

20 Copolymerisat Nr.	Zulaufzeit der Monomeren	Lösungsmittelgemisch im Gewichtsverhältnis	Nachpolymerisa- tionszeit [‡]	Rückfluß- temperatur	Polymerisations- initiatoren in Gew.-%
2	7	Shellsol [‡] A: Butoxyl ^{††} = 2:1	3	160°C	DTBP ⁺ : 2,1 DBP ⁺⁺ : 2,1
25 3	7	Shellsol [‡] A: Butoxyl ^{††} = 2:1	3	160°C	DTBP ⁺ : 2,1 DBP ⁺⁺ : 2,1
4	7	Shellsol [‡] A: Butoxyl ^{††} = 2:1	3	160°C	DTBP ⁺ : 2,1 DBP ⁺⁺ : 2,1
30 5	7	Shellsol [‡] A: Butoxyl ^{††} = 2:1	3	160°C	DTBP ⁺ : 2,1 DBP ⁺⁺ : 2,1
6	7	Shellsol [‡] A: Butoxyl ^{††} = 2:1	5	155/153°C	DTBP ⁺ : 2,1 DBP ⁺⁺ : 2,1

35 * DTBP = Di-tert.-Butylperoxid

** DBP = Dibenzoylperoxid mit 25 Gew.-% Wasser befeuchtet

†† bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Monomeren

‡ in Stunden

‡ Butoxyl[†] besteht aus Essigsäure-(3-methoxy-n-butylester)

40 ‡ Shellsol[‡]A aromatisches Lösungsmittelgemisch mit den Siedepunkten von 140–160 °C

Ausführung der Referenzbeispiele 4–8

45 In den Referenzbeispielen 4–8 (Herstellung der Bindemittelmischungen 4–8) wird gemäß den Verfahrensangaben im Referenzbeispiel 1 gearbeitet. In der folgenden Tabelle III sind die abweichenden experimentellen Daten angegeben. Die Prozentangaben beziehen sich auf den Festkörper in Gew.-% des eingesetzten Copolymerisats und auf den Festkörper in Gew.-% des Epoxidharzes. Die Säurezahlen und die Hydroxylzahlen beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Bindemittelmischungen.

Tabelle III (Referenzbeispiele 4–8)

Herstellung der Bindemittelmischungen 4 bis 8

	Beispiel 4 Nr. 2	Beispiel 5 Nr. 3	Beispiel 6 Nr. 4	Beispiel 7 Nr. 5	Beispiel 8 Nr. 6
55 Copolymerisat in Gew.-%	50	50	50	50	50
Epoxidharz in Gew.-%	50	50	50	50	50
60 Treibstoffgehalt in Gew.-%	71	71	71,6	72,8	70
Viskosität bei 20°C in mPa · s	26400	27500	16600	21600	13600
Hydroxylzahl	230	230	230	230	142
65 Säurezahl	7	7	8	6	12

Tabelle IV

Viskositätsanstieg (mPa · s) nach Herstellung der Bindemittelmischung in Abwesenheit und Anwesenheit eines Katalysators (Bindemittelmischung 1 gemäß Referenzbeispiel 1)

	Temperatur 25 °C				
	24 Stunden	48 Stunden	72 Stunden		
ohne Katalysator	14 400	14 560	14 560		5
0,5 Gew.-% Kaliumhydroxid	14 400	14 880	15 760		10
0,5 Gew.-% Tetramethylammoniumchlorid	14 400	14 880	15 200		
0,5 Gew.-% Tetrabutylphosphoniumbromid	14 400	14 880	15 200		
	Temperatur 80 °C				
	15 Minuten	30 Minuten	45 Minuten	60 Minuten	
ohne Katalysator	14 400	14 560	14 720	14 880	15
0,5 Gew.-% Kaliumhydroxid	14 880	15 200	15 680	16 000	20
0,5 Gew.-% Tetramethylammoniumchlorid	14 560	14 880	15 360	15 680	
0,5 Gew.-% Tetrabutylphosphoniumbromid	14 560	15 040	15 520	15 760	
	Temperatur 100 °C				
	15 Minuten	30 Minuten	45 Minuten	60 Minuten	
ohne Katalysator	14 880	14 880	15 520	15 680	25
0,5 Gew.-% Kaliumhydroxid	15 200	15 680	16 000	16 560	30
0,5 Gew.-% Tetramethylammoniumchlorid	14 880	15 200	15 680	16 000	
0,5 Gew.-% Tetrabutylphosphoniumbromid	14 880	15 200	15 840	16 160	

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, daß das Bindemittelgemisch auch bei erhöhten Temperaturen in der Abwesenheit oder Anwesenheit von Katalysatoren recht lagerungsstabil ist. Dies bedeutet, daß bei der üblichen Lagerung des Bindemittelgemisches bei Außentemperaturen nur ein vernachlässigbarer Viskositätsanstieg erfolgt.

Tabelle VI
Herstellung eines Stammlackes als Grundierfüller

	Anw.-Beisp. + 3	Anw.-Beisp. 4	Anw.-Beisp. 5	Anw.-Beisp. 6	Anw.-Beisp. 7	Anw.-Beisp. 8
	Cop. ++ 3: 18,5	Cop. 2: 18,5	Cop. 3: 18,5	Cop. 4: 18,5	Cop. 6: 18,5	Cop. 2: 18,5
Acrylharz						
Titandioxid A 59 (Anatas)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Aluminiumsilikat						
ASP 600	19,0	19,0	19,0	19,0	23,0	23,0
Eisenoxid gelb	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Zinkphosphat	10,0	10,0	10,0	10,0 ZP 10	10,0	10,0
Talkum AT extra	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Zinkoxid S-NT	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Äthylglycolacetal	8,0	8,0	8,0	Methylglycol- acetat 8,0	7,0	7,0
Butylacetat	5,0	5,0	5,0	5,0	3,5	3,5
Sil. LD50/1 % x	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Xylol	3,5	3,5	3,5	3,5	4,5	4,5
Butylacetat	4,5	4,5	4,5	DBTL 4,5 1 % x	1,0	1,0
Bentone 38 + Bykumen	8,0	8,0	8,0	8,0	1,0	1,0
Nitrocellulose E 400 20 gew.-%ig in Butylacetat gelöst					8,0	8,0
Epikote® 1001 als Festkörper in %	25,0	25,0	15,0	15,0	50,0	50,0
Festkörper der Bindemittelmischung	70,7	71,4	69,7	70,0	72,0—73,0	71,3
Viskosität cP	30 700	40 000	12 000	13 600	13 000—15 000	26 400
Säurezahl	10	10	12	12	6—8	7,1
Hydroxylzahl	175	173	142	142	210—230	230,0

+ Anwendungsbeispiel

++ Copolymerisat